

6/1/01

L52 ANSWER 6 OF 25 HCAPLUS COPYRIGHT 2001 ACS

AN 1994:79686 HCAPLUS

DN 120:79686

TI Storage-stable recording inks for jet printing

IN Matsuzoe, Takuya; Arai, Masanori; Yamada, Yoronobu

PA Citizen Watch Co Ltd, Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM C09D011-00

ICS C09D011-10

CC 42-12 (Coatings, Inks, and Related Products)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	<u>JP 05255628</u>	A2	<u>19931005</u>	JP 1992-88251	19920313 <--
	JP 3086531	B2	20000911		

AB The title inks comprise (A) emulsions (av. particle size 0.2-2.0 .mu.m) of noncrosslinking vinyl polymers with m.p. .gtoreq.50.degree., (B) water-sol. polymers with m.p. .gtoreq.50.degree., (C) dyes or pigments, and (D) water. Thus, 15 parts OM 5010 (EVA emulsion, m.p. 60.degree., av. diam. 0.5 .mu.m) was added to 85 parts suspension of carbon black 5 (av. diam. 0.3 .mu.m), poly(vinylpyrrolidone) (m.p. 70.degree.) 3, diethylene glycol 10, and H2O 90 parts to give a jet-printing ink with good storage stability, forming light- and water-resistant prints on ordinary paper.

ST jet printing ink aq polymer; EVA emulsion ink aq; polyvinylpyrrolidone ink aq jet printing; storage stability ink aq

IT Carbon black, uses

RL: USES (Uses)

(pigments, aq. jet-printing inks contg., with good storage stability)

IT Inks

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-255628

(43)公開日 平成5年(1993)10月5日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z	7415-4 J		
11/10	P T K	7415-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全4頁)

(21)出願番号	特願平4-88251	(71)出願人	000001960 シチズン時計株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日	平成4年(1992)3月13日	(72)発明者	松添 琢也 埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ チズン時計株式会社技術研究所内
		(72)発明者	新井 真紀 埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ チズン時計株式会社技術研究所内
		(72)発明者	山田 ▲頼▼信 埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ チズン時計株式会社技術研究所内

(54)【発明の名称】 記録液

(57)【要約】

【構成】記録液はエマルジョン、水溶性高分子、染料あるいは顔料、および水から構成される。エマルジョンは溶融温度が50℃以上である非架橋構造のビニル系高分子を主成分とし、その平均粒径は0.2μm以上2.0μm以下である。また、水溶性高分子の溶融温度は50℃以上である

【効果】染料あるいは顔料の被覆性や保存安定性に優れている。また、反射濃度の高い記録を得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 溶融温度が 50℃以上である非架橋構造のビニル系高分子を主成分とする平均粒径 0.2 μm 以上 2.0 μm 以下のエマルジョン、溶融温度が 50℃以上である水溶性高分子、染料あるいは顔料、および水からなる記録液。

【請求項 2】 顔料の平均粒径が 0.3 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の記録液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、インクジェット記録用の記録液に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】インクジェット記録は、低騒音で高速印字が可能であり、またカラー化にも適している。そのため最近急速に普及しつつある。このインクジェット記録は、電気信号を用いて加圧あるいは加熱といった方法で記録液を液滴として吐出し、これを紙等の被記録部材に附着させて記録を行うものである。

【0003】インクジェット記録用の記録液はおもに湿潤剤等の添加剤、染料、水から構成され、ほとんどのものが水溶性である。染料は紙等を着色することにより所望の図形、文字を視覚的および光学的に伝達する重要な記録液組成成分であり、水は染料を紙等へ転写するための運搬媒体である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】インクジェット記録用の記録液のなかでエマルジョンを利用したものについては、特開昭 54-146109 号公報、特開昭 58-45272 号公報、特開昭 59-30873 号公報、特開平 3-6270 号公報等で提案されている。これらの記録液は、染料を含有したラテックス、着色したラテックス、あるいは特定構造を有するポリマーラテックスを水に分散させたもので、記録の反射濃度や耐水性・耐光性の向上を図ったものである。しかし、従来の記録液では十分な反射濃度を有する記録を得ることは難しく、また染料の被覆性や保存安定性にも課題があった。

【0005】そこで本発明は染料あるいは顔料の被覆性や保存安定性に優れ、反射濃度の高い記録を得ることのできる記録液の提供を目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の記録液は、溶融温度が 50℃以上である非架橋構造のビニル系高分子を主成分とする平均粒径 0.2 μm 以上 2.0 μm 以下のエマルジョン、溶融温度が 50℃以上である水溶性高分子、染料あるいは顔料、および水からなるものである。

## 【0007】

【作用】本発明の記録液は染料あるいは顔料を水溶性高分子で分散させ、さらにエマルジョンで効果的に被覆するので、染料あるいは顔料の被覆性に優れ、また保存安

定性にきわめて優れている。

【0008】本発明に用いられるエマルジョンはビニル系高分子を主成分とし、水に溶解せず、染料あるいは顔料との水素結合による親和性に優れ、安定なエマルジョンを形成することのできるものであれば使用することができる。また、染料あるいは顔料と分離することなく均質に水中に存在するものでなければならない。

【0009】また、エマルジョンの平均粒径は 0.2 μm 以上 2.0 μm 以下でなければならない。平均粒径がこの範囲であれば染料あるいは顔料とエマルジョンとの相互作用が起りやすく、効果的に染料あるいは顔料を被覆することができる。平均粒径が 0.2 μm より小さい場合には、エマルジョン同士の会合が起り記録液が非常に不安定な状態になる。一方、平均粒径が 2.0 μm より大きい場合には染料あるいは顔料に比べてエマルジョンの粒径が大き過ぎてしまい、染料あるいは顔料を効果的に被覆することが困難である。

【0010】さらに、エマルジョンの主成分である非架橋構造のビニル系高分子の溶融温度は 50℃以上でなければならない。これは記録後紙等に吸着した染料あるいは顔料の表面をビニル系高分子が被覆し、この状態を安定に保持するためである。溶融温度が 50℃より低い場合には記録を行った紙等を重ねた状態で長期間放置すると染料あるいは顔料の吸着が起り紙等を汚してしまう。

【0011】エマルジョンの主成分である非架橋構造のビニル系高分子としては、酢酸ビニルの単独重合体、酢酸ビニルとエチレンの共重合体、あるいは酢酸ビニルとアクリルアミドとの共重合体等が挙げられる。

【0012】本発明で用いるビニル系高分子を主成分とするエマルジョンは、染料あるいは顔料が紙等に吸着した段階で速やかに一種の界面活性効果でその表面を被覆することができるのでより強力な耐水性を発現することができる。

【0013】水溶性高分子としては、大きな極性構造を有し水に容易に溶解するもので、染料あるいは顔料と相互作用が強く均一な水溶液を与えるものであれば使用できる。たとえばポリビニルピロリドン、ポリビニルオキサゾリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキサライド等が挙げられる。また、記録後紙等に吸着した染料あるいは顔料を安定な状態で保持するため、水溶性高分子の溶融温度は 50℃以上でなければならない。溶融温度が 50℃より低い場合、記録を行った紙等を重ねた状態で長期間放置すると染料あるいは顔料の吸着が起り紙等が汚れてしまい、記録を安定な状態で保持することはできない。

【0014】本発明に用いられる染料は水溶性染料でも疎水性染料でもよいが、好ましくは水性染料がよい。また顔料の平均粒径は 0.3 μm 以下であることが望ましい。

【0015】本発明に用いられる染料としては、黄色系ではC. I. Acid Yellow 19、C. I. Acid Yellow 29、C. I. Acid Yellow 38等、マゼンタ系ではC. I. Acid Red 37、C. I. Acid Red 118、C. I. Acid Red 158等、シアン系ではC. I. Acid Blue 23、C. I. Acid Blue 43、C. I. Acid Blue 127等、ブラック系ではC. I. Acid Black 1、C. I. Acid Black 24、C. I. Acid Black 31等の水溶性染料が挙げられる。また、疎水性染料としては、黄色系ではC. I. Disperse Yellow 36、C. I. Disperse Yellow 42、マゼンタ系ではC. I. Disperse Red 35、C. I. Disperse Red 87、シアン系ではC. I. Disperse Blue 6、C. I. Disperse Blue 35、ブラック系ではC. I. Disperse Black 25、C. I. Disperse Black 34等が挙げられる。

【0016】本発明に用いられる顔料としては、黄色系ではベンジジンイエローG、ファアストイエローG等、マゼンタ系では、キナクリドンマゼンタ、ナフトールカミンFBB等、シアン系では銅フタロシアニン、アルカリブルーG等、ブラック系ではカーボンブラック、アニリンブラック等の有機顔料が挙げられる。また無機顔料としては、黄鉛10G、チタンイエロー、カドミウムイエロー、ベンガラ、モリブデートオレンジ、鉛丹、紺青、コバルトブルー、群青、鉄黒等が挙げられる。

#### 【0017】

【実施例】以下、実施例を基に本発明の記録液について更に詳しく説明する。ただし、本発明は実施例に限定されるものではない。下記実施例において部は重量部を表す。

#### 【0018】実施例1

カーボンブラック5部（平均粒径0.3 $\mu$ m）、ポリビニルピロリドン3部（熔融温度70℃）、ジエチレングリコール10部、水90部の混合溶液を遊星ボールミルで60分間、粉碎・分散して黒色の懸濁液を調製した（25℃における粘度2.7cP）。この懸濁液85部とエマルジョン（OM5010、酢酸ビニルとエチレンの共重合体、熔融温度60℃、平均粒径0.5 $\mu$ m、）15部を混合して記録液を調製した。

【0019】この記録液をインクジェットヘッドに搭載して数種類の普通紙に記録を行った。記録物の乾燥速度は非常に速やかで、かつ記録物の周辺形状は滑らかで滲みやフェザリングは認められなかった。また、数種類の普通紙上での記録物は耐光性、耐水性に極めて優れ、色調は鮮明で反射濃度が高かった。更に、記録を行った普通紙を重ねて50gの重りを載せ、24時間後に紙を剥

したところ紙間での顔料の吸着は認められなかった。また、この記録液は長期保存しても顔料の凝集や沈降は認められず安定であった。

#### 【0020】実施例2

銅フタロシアニン5部（平均粒径0.2 $\mu$ m）、ポリビニルオキサゾリドン3部（熔融温度80℃）、グリセリン10部、水90部の混合液を遊星ボールミルで60分間、粉碎・分散してシアン系の懸濁液を調製した（25℃における粘度3.0cP）。この懸濁液85部とエマルジョン（OM6010、酢酸ビニルとエチレンの共重合体、熔融温度65℃、平均粒径0.3 $\mu$ m）15部を混合して記録液を調製した。この記録液を用いて実施例1と同様の方法で記録を行ったところ、実施例1と同様に優れた結果が得られ、記録液は長期間安定であった。

#### 【0021】実施例3

キナクリドン5部（平均粒径0.3 $\mu$ m）、ポリビニルピロリドン5部（熔融温度70℃）、プロピレングリコール10部、水90部の混合液を遊星ボールミルで60分間、粉碎・分散してマゼンタ系の懸濁液を調製した（25℃における粘度2.5cP）。この懸濁液85部とエマルジョン（OM4000、酢酸ビニルとエチレンの共重合体、熔融温度55℃、平均粒径0.7 $\mu$ m）15部を混合して記録液を調製した。この記録液を用いて実施例1と同様に記録を行ったところ、実施例1と同様に優れた結果が得られ、記録液は長期間安定であった。

#### 【0022】実施例4

ベンジジンイエロー5部（平均粒径0.1 $\mu$ m）、ポリビニルアクリル酸5部（熔融温度75℃）、トリプロピレングリコール10部、水90部の混合溶液を遊星ボールミルで60分間、粉碎・分散して黄色の懸濁液を調製した（25℃における粘度3.5cP）。この懸濁液85部とエマルジョン（OM5010、酢酸ビニルとエチレンの共重合体、熔融温度60℃、平均粒径0.5 $\mu$ m）15部を混合して記録液を調製した。この記録液を用いて実施例1と同様に記録を行ったところ、実施例1と同様に優れた結果が得られ、記録液は長期間安定であった。

#### 【0023】実施例5

C. I. Acid Black 24を5部、ジエチレングリコール10部、ポリビニルピロリドン3部（熔融温度70℃）、水87部の混合溶液を超音波攪拌機を用いて黒色の溶液に調製した（25℃における粘度2.1cP）。この溶液85部とエマルジョン15部（OM6010、酢酸ビニルとエチレンの共重合体、熔融温度65℃、平均粒径0.3 $\mu$ m）を混合して記録液を調製した。

【0024】この記録液をインクジェットヘッドに搭載し、数種類の普通紙に記録を行った。記録物の周辺形状

は滑らかで滲みやフェザリングは認められなかった。また、数種類の普通紙上での記録物は耐水性に極めて優れ、色調は鮮明で反射濃度は高かった。更に、この記録液は長期保存しても安定であった。

## 【0025】実施例6

C. I. Acid Yellow 19を5部、グリセリン10部、ポリアクリル酸3部（熔融温度70°C）、水87部の混合溶液を超音波攪拌機を用いて黄色の溶液に調製した（25°Cにおける粘度2.4cp）。この溶液85部とエマルジョン15部（OM6010、酢酸ビニルとエチレンの共重合体、熔融温度65°C、平均粒径0.3μm）を混合して記録液を調製した。この記録液を用いて実施例5と同様にして記録を行ったところ、実施例5と同様に優れた結果が得られ、記録液は長期間安定であった。

## 【0026】実施例7

C. I. Acid Red 37を5部、エチレングリコール10部、ポリオキサゾリドン3部（熔融温度80°C）、水87部の混合溶液を超音波攪拌機を用いてマゼンタ色の溶液に調製した（25°Cにおける粘度1.9cp）。この溶液85部とエマルジョン15部（OM6010、酢酸ビニルとエチレンの共重合体、熔融温度65°C、平均粒径0.3μm）を混合して記録液を調製した。この記録液を用いて実施例5と同様にして記録を行ったところ、実施例5と同様に優れた結果が得られ、記録液は長期間安定であった。

## 【0027】実施例8

C. I. Acid Blue 23を5部、プロピレングリコール10部、ポリエチレンオキサライド3部（熔融温度70°C）、水87部の混合液を超音波攪拌機を用いてシアン色の溶液に調製した（25°Cにおける粘度1.9cp）。この溶液85部とエマルジョン15部（OM6010、酢酸ビニルとエチレンの共重合体、熔融温度65°C、平均粒径0.3μm）を混合して記録液を調製した。この記録液を用いて実施例5と同様にして記録を行ったところ、実施例5と同様に優れた結果が得られ、記録液は長期間安定であった。

## 【0028】比較例1

カーボンブラック5部（平均粒径0.3μm）、ポリビニルピロリドン3部（熔融粘度70°C）、ジエチレングリコール10部、水90部の混合溶液を遊星ボールミルを用いて、粉碎・分散して黒色の記録液を得た（25°Cにおける粘度2.7cp）。この記録液を用いて実施例1と同様にして印字を行ったところ、記録物は耐水性に劣り、特に濡れ摩擦実験を行うと記録物に滲みを生じた。また、室温で放置すると数時間で顔料の沈降が生じた。

## 【0029】比較例2

カーボンブラック5部（平均粒径0.3μm）、ポリビニルピロリドン3部（熔融温度70°C）、ジエチレングリコール10部、水90部の混合溶液を遊星ボールミルで60分間、粉碎・分散し黒色の懸濁液を得た（25°Cにおける粘度2.7cp）。この懸濁液85部とエマルジョン（OM5010、酢酸ビニルとエチレンの共重合体、熔融温度60°C、平均粒径0.1μm）15部を混合して記録液を調製した。しかしながら、この記録液は室温で5時間放置すると分離してしまい、記録液として安定な状態を保持できなかった。

## 【0030】比較例3

カーボンブラック5部（平均粒径0.3μm）、ポリビニルピロリドン3部（熔融温度70°C）、ジエチレングリコール10部、水90部の混合溶液を遊星ボールミルで60分間、粉碎・分散し黒色の懸濁液を得た（25°Cにおける粘度2.7CP）。この懸濁液85部とエマルジョン（OM5010、酢酸ビニルとエチレンの共重合体、熔融温度60°C、平均粒径5.0μm）15部を混合して記録液を調製した。この記録液を用いて実施例1と同様に記録を行ったところ、得られた記録物は耐水性が不十分であり、特に濡れ摩擦実験を行うと記録物に滲みを生じた。

## 【0031】比較例4

カーボンブラック5部（平均粒径0.3μm）、ポリビニルピロリドン3部（熔融温度35°C）、ジエチレングリコール10部、水90部の混合溶液を遊星ボールミルを用いて、粉碎・分散して黒色の記録液を得た（25°Cにおける粘度2.3cp）。この記録液を用いて実施例1と同様にして記録を行ったところ、記録物は耐水性に劣り、特に濡れ摩擦実験を行うと記録物が滲みを生じた。さらに記録を行った普通紙を重ねて50gの重りをおよせ、24時間後に紙を剥したところ紙間での顔料の吸着が起り容易に剥すことが出来ず、紙が汚れてしまった。

## 【0032】比較例5

C. I. Acid Black 24を5部、ジエチレングリコール10部、水90部の混合溶液を超音波攪拌機で黒色の記録液に調製した（25°Cにおける粘度2.1cp）。この記録液を用いて実施例1と同様にして記録を行ったところ、耐水性特に濡れ摩擦実験を行うと印字に滲みが生じた。

## 【0033】

【発明の効果】そこで本発明の記録液は、染料あるいは顔料の被覆性および保存安定性に優れている。また、色調が鮮明で反射濃度の高い記録物を得ることができ、さらにその記録物は耐水性および耐光性にも優れている。